

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7486

(P 2 0 0 0 - 7 4 8 6 A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C30B 15/04

29/06

識別記号

F I

C30B 15/04

29/06

テーマコード (参考)

A

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平11-146668

(22) 出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 2 3 9 6 2 - 9

(32) 優先日 平成10年5月28日(1998.5.28)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595075034

ワッカー・ジルトロニク・ゲゼルシャフト

・フュア・ハルブライターマテリアリエン

・アクチェンゲゼルシャフト

Wacker Siltronic Ge

sellenschaft fuer Hal

bleitermaterialien

AG

ドイツ連邦共和国 ブルクハオゼン、ヨハ

ネスーヘスーシュトラッセ 24

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 欠陥密度を可能な限り小さくでき、かつ満足されるGOIを含むシリコン半導体ウェーハを製造できるプロセスを提供する。

【解決手段】 酸素及び窒素でドーピングされる間にチヨクラルスキー法を使って引き上げられるシリコン単結晶の製造方法において、前記単結晶が引き上げられる間に  $6.5 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>3</sup>未満の濃度の酸素、及び  $5 \times 10^{13}$  原子/cm<sup>3</sup>超の濃度の窒素でドーピングされることを特徴とする前記製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素及び窒素でドーピングされる間にチョクラスキー法を使って引き上げられるシリコン単結晶の製造方法において、前記単結晶が引き上げられる間に  $6.5 \times 10^{17}$  原子/cm<sup>3</sup> 未満の濃度の酸素、及び  $5 \times 10^{13}$  原子/cm<sup>3</sup> 超の濃度の窒素でドーピングされることを特徴とする前記製造方法。

【請求項2】 単結晶が窒素でドーピングされ、前記単結晶が速度Vで引き上げられ、及び軸方向の温度勾配G(r)が前記単結晶と前記融液との相間で設定されることから成るシリコン融液からの単結晶の製造方法において、半径方向のV/G(r)比が少なくとも一部において  $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  より小さいことを特徴とする前記製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコン単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 公知のように、チョクラスキー法は、るつぼの中に入れられている融液から種結晶を用いて単結晶を引き上げる。この方法で得られる単結晶（チョクラスキー＝Cz単結晶）は、可能な限り結晶欠陥（成長した欠陥として）を含んではならない。これは、このような欠陥は後続のエレクトロニクス部品の製造で重大な問題を引き起こすことがあるからである。同じことは、フロートゾーン法を使って作られる、特に通常は酸素が実質的にチョクラスキー法より低いことからCz単結晶とは違う単結晶（＝FZ単結晶）についても当てはまる。

【0003】 シリコン単結晶では、欠陥の形成は、特に引き上げ速度、及び成長中心の単結晶と融液との相間の温度勾配によって決まることが知られている。結晶が引き上げられる間、V/G(r)比（Vは引き上げ速度でG(r)は単結晶と融液との相間における軸方向の温度勾配である）が、臨界定数 $C_{crit}$ 、即ち $C_{crit} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、より大きい場合、結晶成長過程で過剰の空孔が生成し、結晶が冷却するときに凝集して“マイクロホール”又は空乏（約50-100nm）が生成する。このマイクロホールが検出される調製方法にもよるが、このような欠陥はD欠陥、即ち結晶起因型パーティクル（crystal originated particles）（COP）又はフローパターン（FP）欠陥と呼ばれる。

【0004】 この欠陥の密度が高ければ高いほど、単結晶の後続の加工の最終製品であるエレクトロニクス部品の中のゲート酸化膜完全性（GOI）がそれだけ悪くなる。V/G(r)が $C_{crit}$ より小さい場合、過剰のSi格子間原子が生成し、凝縮して所謂、Lピット（Cz結晶）、或いはAスワール（FZ結晶）を生成する。この

ようなSi格子間凝集は、二次欠陥として部品製造にとって特に有害な拡張型転位ループ（数μm）を発生する。更に、Lピットはシリコン単結晶の機械的強度を劣化させ、これは部品製造過程ですべりの発生しやすさの増加から知ることができる。シリコン単結晶が引き上げられる時、V/G比と $C_{crit}$ 定数が等しい場合、前記欠陥は何も発生しない。単結晶の中心から単結晶の縁部へ半径方向の距離rが大きくなるにつれて軸方向の温度勾配は単調に大きくなるので、結晶全体にわたって極めて望ましい引き上げ条件で温度勾配を設定するのは技術的に極めて難しい課題となる。これにほぼ近い条件のもとで引き上げられる結晶では、単結晶の中心では空孔欠陥を含む領域が大抵見られ、更に、この領域はLピット（Aスワール）を含む外側領域と半径方向に対称的でもある。Cz結晶では、酸化誘起積層欠陥（OSF）を含む狭い条が2つの領域間の環状の境界に生成する。FZ結晶では、OSFではなく環状の無欠陥領域が見られる。

【0005】 特に有害なLピットを発生させないために、工業的に使用される全てのCz結晶は過剰の空孔、即ち結晶半径全体にわたってV/G(r) >  $C_{crit}$ 、にて今日まで引き上げられてきたが、空孔欠陥密度を可能な限り低く維持するように努力がなされている。酸素含量は、欠陥密度、従ってSOI品質にも極めて僅かしか影響を及ぼさないことが知られている（C. Hasenack、等、Proc. 173rd Meeting Electrochem. Soc., 447（1988））。

【0006】 FZ結晶では、空孔もSi格子間欠陥も低レベルの窒素のドーピング（約 $10^{14}$ 原子/cm<sup>3</sup>）によって同時に抑制できることが知られて既に久しい。これによってほぼ完全なGOI品質が得られる。しかしながら、GOI品質に関するこのようなプラス効果は、同様に酸素でドーピングすると失われるが、石英るつぼを使用するのでCz結晶の場合には止むを得ない（W. v. Ammon、等、Proc. of the Satellite Symp. to ESSDERC93, Grenoble, The Electrochem. Soc., Vol. 93-95, 36（1993））。酸素及び窒素でドーピングされたFZ結晶の場合、窒素ドーピングも電気的ストレス試験での所謂B+モード破壊の改善が確認できることは明らかに確かであるが、部品製造者にとって重要な固有破壊（C+モード）に達する容量のパーセンテージは僅かなので、B+モード破壊は重要でない。欠陥密度がFZと比較して別の桁の大きさであるCz結晶（熱履歴が全く違い、純度が実質的に高く、引き上げ速度が速くそしてプロセス制御が全く異なるので、FZ結晶はCz結晶と比較できない）は、空孔欠陥密度を下げて、GOI品位を高める目的の窒素ドーピング法は、今日まで僅かしか報告されていない（日

本国特許出願公開特開平6-271399号)。しかしながら、欠陥の減少/GOIの改善に関しては、定量的報告は1件も見当たらない。

【0007】窒素でCz結晶をドーピングすると単結晶の中の酸素の析出が加速される(R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett. 48, 1986. 224頁)。引き上げられた単結晶が冷却されている間に酸素は常温よりかなり高い温度でさえ析出し始める。このことにより比較的大きな析出種が生成し、この析出種は、単結晶から得られる半導体ウェーハの次の酸素処理過程で半導体ウェーハの表面に積層欠陥を発生する。更に、大きい析出物は、部品製造過程でウェーハの表面近くの範囲ではさほど十分に速く溶解しないので、部品製造者により規定される深さの無欠陥領域を得るのは難しくなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、前述の欠点を決して容認することなく、欠陥密度を可能な限り小さくでき、かつ満足されるGOIを含むシリコン半導体ウェーハを製造できるプロセスを提供することが必要である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸素及び窒素でドーピングされる間にチョクラスキー法を使って引き上げられるシリコン単結晶の製造方法において、前記単結晶が引き上げられる間に $6.5 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>未満の濃度の酸素、及び $5 \times 10^{13}$ 原子/cm<sup>3</sup>超の濃度の窒素でドーピングされる前記製造方法に関する。また、本発明は、単結晶が窒素でドーピングされ、前記単結晶が速度Vで引き上げられ、及び軸方向の温度勾配G(r)が前記単結晶と前記融液との相間で設定されることから成るシリコン融液からの単結晶の製造方法において、半径方向のV/G(r)比が少なくとも一部において $1.3 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>より小さいことを特徴とする前記製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。前述の引き上げ条件が設定されると、目的が達成されることを見い出した。本発明に関連する研究によると、本方法によって作られるCz単結晶から作られる半導体ウェーハのゲート酸化膜完全性は、この半導体ウェーハエレクトロニクス部品の製造に必要な条件に遭うと著しく増加する。例えば、GOI収率(電氣的ストレス試験後の機能的試験の容量の割合(百分率))は、4MDRAMメモリのプロセスシミュレーションを基準として<25%から90%超にまで上昇することが判った。4MDRAM部品の製造方法には、ゲート酸化膜を作る前に、いろいろな高温処理(>950℃)が含まれるが、この過程で本発明による条件によって明らかに減少された結晶欠陥が回復する。

【0011】引き上げ過程で、例えば単結晶を取り囲む水冷式熱遮蔽体を使って単結晶が効果的に冷却され、かつ可能な限り迅速に引き上げられ、窒素含量が高ければ高いほど、そして酸素含量が低ければ低いほど、プロセスシミュレーションを基準としたGOIの改善は、特に顕著である。高温工程のない部品プロセスの場合、1150℃を超える温度での追加の迅速な加熱熱アニール処理工程により、ゲート酸化膜品質は更に改善される筈である。

【0012】酸素含量が少ないと、窒素誘起型OSFの形成が大幅に抑制されることも見い出した。例えば、 $6 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>の酸素含量では未だ非常に目立ったOSFリングが、 $5 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>の酸素含量ではもはや観察されなくなった。

【0013】酸素析出に関しては、 $6.5 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>未満の酸素含量では、この濃度より低いと明らかに窒素誘起のみにより酸素の析出が可能となることから、窒素ドーピングが有効な効果を発揮することが確認された。従って、半径方向に窒素を均一に導入することによって酸素が半径方向に均一に析出することにもなり、酸化の析出は空孔とSi格子間原子の半径方向の分布に最早左右されなくなる。しかしながら、就中、窒素誘起による酸素析出の別の結果はシリコン物質を確実に十分に捕獲することであり、その捕獲は前記のような低い酸素含量により弱められるであろう。この場合、窒素濃度は常に結晶の端部へ向かって増加することから、酸素含量が結晶の軸方向端部に向かって減少するように選ばれる場合、偏析係数が小さいので、酸素析出は軸方向に或る程度一様にするのができ、酸素濃度を低くすることによって、窒素の増加によって促進される酸素の析出は抑えられる。しかしながら、酸素濃度が $4.15 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>の濃度より低いと、たとえ窒素濃度が比較的高くても最早酸素析出は観察されない。特に酸素がこの濃度を超えると、部品製造の第1工程のように早期にゲッター作用が起こることが見い出された。特に、窒素ドーピングしたエピタキシャルな基板の場合も、同様なことが当てはまる。

【0014】更に、本発明により引き上げられる結晶から調製されたウェーハでは、10μmを超える無欠陥領域が780℃で3時間、1000℃で10時間の熱処理後、及び4MDRAMプロセスシミュレーション後でも測定された。酸素含量が減るにつれてこの深さが増加するので、特別の要求事項に合わせるができる。

【0015】従って、本発明による引き上げ条件によって、部品製造プロセスで得られる実質的に改善されたGOI品位ばかりでなく、窒素ドーピングの前述の欠点も解消される。Cz結晶を引き上げる時に酸素を組み入れる制御方法は、例えば、ヨーロッパ特許公報第0527477B1号から知ることができる。窒素でCz単結晶をドーピングする方法は、例えば日本国特許公報特開平

6-271399号から知ることができる。

【0016】本発明は、単結晶が窒素でドーピングされ、前記単結晶が速度 $V$ で引き上げられ、及び軸方向の温度勾配 $G(r)$ が前記単結晶と融液との相間で設定されることから成るシリコン融液からの単結晶の製造方法において、半径方向の $V/G(r)$ 比が少なくとも一部において $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ より小さいことを特徴とする製造方法にも関する。

【0017】製造において $V/G(r)$ 比がこれらの条件を満たし、そして完全にしろ部分的にしろ $\text{Si}$ 格子間欠陥を含む $\text{Cz}$ 単結晶を使った研究により、驚くべきことに空孔欠陥密度に及ぼす影響は比較的小さいままであるけれども、窒素ドーピングによってこれらの $\text{Si}$ 格子間欠陥が大幅に減るか或いは完全に抑制さえできることが判った。このことは、空孔と $\text{Si}$ 格子間欠陥の同時抑制に関して既に認められている知見とは対照的に、酸素が存在すると窒素は $\text{Si}$ 格子間欠陥に選択的に作用することを意味する。空孔欠陥とは違って、 $\text{Si}$ 格子間欠陥はエピタキシャル層中に成長し、そこで同様な欠陥を作るので $\text{Si}$ 格子間欠陥の抑制は研磨済み $\text{Si}$ ウェーハだけでなくエピタキシャル基板に対しても重要である。

【0018】次に、半導体ウェーハの外側領域に有害な $\text{Si}$ 格子間欠陥の発生の恐れを感じることなく、空孔欠陥が最早全く起こらないか、又は比較的小さい直径の内部領域でのみ起こる程度に単結晶を引き上げる時、窒素ドーピングを行なうことにより引き上げ速度を落とすことができる。従って、本方法によって空孔も格子間欠陥も含まない $\text{Cz}$ 単結晶及び $\text{FZ}$ 単結晶を引き上げることができる。この目的に対しては、 $V/G(r)$ 比が $r$ 、但し $r$ は単結晶の中心からの半径方向の距離である、によって殆ど変動しない炉構造物が選ばれるのが好ましい。

【0019】全結晶直径にわたって $V/G(r)$ 比 $< C_{crit}$ が満たされるように引き上げ条件が選ばれる場合、同時に $\text{OSF}$ の形成が抑制される。研究によると、単結晶が $V/G(r)$ 比 $< C_{crit}$ の引き上げ条件のもとで引き上げられる場合、単結晶の機械的強度は、窒素ドーピングによって大幅に改善されることも判った。同様に、 $V/G(r)$ 比 $< C_{crit}$ で引き上げられる結晶の場合、窒素誘起による酸素析出だけが起こるほど十分に低い酸素含量が選ばれるのが好ましい。

【0020】以下に本発明の好ましい実施形態を列記する。

(1) 酸素及び窒素でドーピングされる間にチョクラスキー法を使って引き上げられるシリコン単結晶の製造方法において、前記単結晶が引き上げられる間に $6.5 \times 10^{17}$ 原子/ $\text{cm}^3$ 未満の濃度の酸素、及び $5 \times 10^{18}$ 原子/ $\text{cm}^3$ 超の濃度の窒素でドーピングされることを特徴とする前記製造方法。

(2) 単結晶が窒素でドーピングされ、前記単結晶が速

度 $V$ で引き上げられ、及び軸方向の温度勾配 $G(r)$ が前記単結晶と前記融液との相間で設定されることから成るシリコン融液からの単結晶の製造方法において、半径方向の $V/G(r)$ 比が少なくとも一部において $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ より小さいことを特徴とする前記製造方法。

(3) 前記単結晶が、前記引き上げ過程で前記単結晶を取り囲む熱遮蔽体により冷却されることを特徴とする、上記(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 前記単結晶が、酸素でドーピングされ、前記酸素ドーピングが窒素ドーピングによってのみ酸素析出物の生成が起こるように充分低く選択されることを特徴とする、上記(1)ないし(3)の何れか1項に記載の方法。

(5) 無欠陥領域の深さが、酸素濃度を変動させることにより調節されることを特徴とする、上記(1)又は(4)に記載の方法。

(6) 前記酸素濃度が、 $\text{OSF}$ の形成が起こらないように充分低く選択されることを特徴とする、上記(5)に記載の方法。

(7) 前記単結晶がチョクラスキー法を使って引き上げられることを特徴とする、上記(2)ないし(6)の何れか1項に記載の方法。

(8) 前記単結晶が、フロートゾーン法によって作られることを特徴とする、上記(2)ないし(6)の何れか1項に記載の方法。

(9) 無欠陥領域が、窒素濃度を変動させることにより調節されることを特徴とする、上記(1)ないし(8)の何れか1項に記載の方法。

(10) 前記単結晶が、空孔も格子間欠陥も含まないような方法で引き上げられることを特徴とする、上記(1)ないし(9)の何れか1項に記載の方法。

(11) 前記単結晶が、可能な限り迅速に引き上げられ、かつ積極的に冷却されることを特徴とする、上記(1)ないし(10)の何れか1項に記載の方法。

(12) 前記酸素濃度が少なくとも $4.15 \times 10^{17}$ 原子/ $\text{cm}^3$ となるような方法で前記単結晶が引き上げられることを特徴とする、上記(1)ないし(11)の何れか1項に記載の方法。

(13) 前記窒素濃度が増加する間に前記酸素濃度は軸方向で結晶端部へ向って減少するような方法で、前記単結晶が引き上げられることを特徴とする、上記(1)ないし(12)の何れか1項に記載の方法。

(14) 前記単結晶が、窒素ドーピング型半導体ウェーハに分割され、かつこのウェーハがエピタキシャル基板として使用されることを特徴とする、上記(1)ないし(13)の何れか1項に記載の方法。

(15) 前記単結晶が、窒素ドーピング型半導体ウェーハに分割され、かつこのウェーハが少なくとも $1150^\circ\text{C}$ の急速熱アニール処理工程により更に熱処理されるこ

とを特徴とする、上記(1)ないし(14)の何れか1項に記載の方法。

(16) 前記単結晶が、 $r$ に関して極く僅かだけ変動する $V/G(r)$ 比(但し $r$ は前記単結晶の中心からの半径方向の距離である)で引き上げられることを特徴とする、上記(1)ないし(15)の何れか1項に記載の方

法。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、欠陥密度を可能な限り小さくでき、かつ満足されるGOIを含むシリコン半導体ウェーハを製造できるプロセスを提供される。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウィルフリート・フォン・アモン  
オーストリア ホーホブルグ/アハ, ヴァ  
ングハウゼン 111
- (72)発明者 リディガー・シュモルク  
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン, ヴィ  
ントハガー・シュトラッセ 10
- (72)発明者 ディーター・グレフ  
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン, ピラ  
シャー・シュトラッセ 109
- (72)発明者 ウルリッチ・ランバート  
ドイツ連邦共和国 エメルツィン, ヘッケ  
ンベク 22